

现场光谱电化学研究的新进展*

田中群 孙世刚 罗瑾 杨勇

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 电化学, 紫外可见反射光谱, 红外光谱, 拉曼光谱, 非线性光学光谱

电化学以两个凝聚相的荷电界面为其主要研究对象, 它广泛地应用于能源、材料等重要科学领域, 并对生命科学的发展发挥着重要作用^[1,2]. 为了从分子水平上深化对电化学界面的认识, 自七十年代中至八十年代初采用了紫外可见反射、拉曼和红外光谱技术对电化学体系进行现场 (*in-situ*, 又称原位) 研究, 开创了光谱电化学新领域^[3,4]. 光谱电化学在八十年代发展迅速, 推动电化学研究由宏观进入微观、由统计平均深入至分子水平^[5-7]. 近年来, 随着各种光谱仪器性能的提高以及非线性光谱等新技术的发展, 现场光谱电化学研究不断拓宽新领域, 跃上新台阶. 本文将以我们的研究工作为主介绍八十年代末至今的新进展并探讨其发展方向, 前期工作详见有关综述文献^[3-7].

1 电化学现场紫外可见反射光谱研究的新进展

1.1 研究范围进一步深入和扩大

电化学现场紫外可见反射光谱(又称电化学调制紫外可见反射光谱)中主要存在四种光效应: 电极表面的电反射效应; 界面双电层溶液一侧的非特性吸附离子的光效应; 界面双电层的 Helmholtz 层中吸附溶剂分子的光效应; 电极表面吸附、成相或非成相膜等的光效应等. 电反射谱现主要应用于半导体电极的平带电位测定、界面电压分布和费米能级钉着(Fermi level pinning)等的研究^[5]. 其结果与光电流谱结果有机地结合起来, 可更深入地了解半导体的表面能带结构^[8], 易于研究分子在电极表面上的吸附或是与基底电极的强相互作用^[9,10]. 随着测量灵敏度的提高, 近年来应用于研究有机分子吸附时, 可提供有关判别吸附是否发生、吸附速度、吸附分子之间的相互影响、吸附分子的鉴别、以及吸附分子与电极表面相互作用的微观图象等的信息. 还可应用于电极反应机理的研究^[11]. 如, 在细胞色素 c 氧化还原过程的光谱测量中, 可明显地分辨出存在 4,4'-联吡啶时细胞色素 c 在 Au 电极上的两种还原机理^[12].

1.2 表征各类电极表面修饰膜

许多金属阳极极化生成的薄氧化膜会导致相当大的反射率变化, 特别是许多金属阳极氧化膜具有半导电性质, 采用此方法研究膜的电子结构和电学性质具有较大的优越性^[8].

1993-09-17 收到初稿, 1993-12-30 收到修改稿. 联系人: 田中群. * 国家自然科学基金资助项目

对于某些较厚的金属阳极氧化膜,如铀和钨等,由于具有显著的电显色效应,电化学现场紫外可见反射光谱法已成为其主要的研究工具.阳极氧化膜 WO_3 电显色介质效应的研究表明,引起 WO_3 膜可逆电显色的 H^+ 和 Li^+ 离子的嵌-脱过程的界面电化学机理是不同的,生色机理是等离子体振荡^[13].此法对于金属钝化行为的研究也很有独特之处^[14].已成为研究和表征化学修饰膜的手段之一.

1.3 电化学现场椭圆光谱法的新进展

电化学现场椭圆光谱法作为紫外可见光区的一种光学光谱技术,近年来发展较快^[16],在金属阳极氧化膜、金属钝化膜、金属欠电位沉积层形成过程和有机物层生成过程等研究中已有广泛应用.已有空间分辨率达 μm^2 数量级的文献报导^[17].

2 电化学现场红外光谱研究的新进展

2.1 进一步发展和完善电化学现场红外光谱方法

电化学现场红外反射光谱只能在厚度小于 $130\mu\text{m}$ 的薄层电解池中进行.利用薄层与体相间传质阻力大的特点跟踪某些不可逆反应^[18]是一种较好的尝试.但对大多数反应体系来说则希望克服提高检测灵敏度和信噪比(进行多次扫描,使光谱采集时间增长)和保持薄层中溶液组成基本不变(时间尽可能短)的矛盾.通过多次采集反射干涉图,每次更新薄层溶液和缩短单次采集时间的办法可获得有机小分子在 Pt 电极上吸附和氧化的高质量的差减归一界面富里叶变换约红外光谱(SNIFTIRS)^[19].改进电化学调制红外反射光谱(EMIRS)方法,也可通过一次扫描获得的光谱鉴别乙醇在 Pt 电极上化学吸附的初期产物^[20].许多工作则通过设计各种流动体系薄层电解池来达到上述目的.在低速电位扫描中实时记录 FTIR 反射光谱,也成功地实现跟踪电极表面反应的分子过程^[21].此外,以各种方式的时间分辨电化学现场红外光谱研究电极表面反应的分子过程正日益受到重视.在傅里叶变换仪上实现的时间分辨光谱应用范围较广,时间分辨可达几十毫秒^[18,22].以偏振调制和类似光学多通道检测原理实现的电化学现场红外光谱的时间分辨虽可达毫秒级^[23],但要求在检测中反应体系可逆和能多次快速重复进行而受到一定限制.

2.2 深入开展各种电极表面过程的研究

使用表面原子排列结构明确的单晶电极进行研究可给出吸附分子的表面成键更清晰的图象. Sun^[24]运用 EMIRS 研究甲酸在 Pt(100) 和 Pt(111) 单晶电极上的解离吸附和电氧化机理,发现由于晶面结构的对称性不同上述过程的各种中间体的吸附成键方式在不同的晶面上具有不同的趋势. Furuya^[25]详细考察了 CO 在长程有序和表面结构重建的 Pt(111) 单晶电极上的吸附成键情况.更多的工作则是研究 CO^[26]或其它有机小分子^[21,27]在各种单晶面上的吸附.陈爱成等^[28]应用现场 FTIR 射光谱研究碱性介质中乙二醇的电催化过程,提出了反应中间体形成的新机理.由于电化学现场红外光谱方法的发展,使得高分散金属(Pt/Pt)^[29]和非金属(如碳电极^[30])以及导电高聚物膜修饰的电极表面和电极/非水电介质溶液界面的研究成为可能.从而在更广泛的条件下深化对固/液界面分子水平上的认识.

2.3 深入开展反应物与电极表面相互作用及其相关理论的研究

结合电化学现场红外光谱进行理论分析,可在更深的层次揭示反应物与电极表面的相

互作用规律. 孙世刚等^[19,31-33]运用电化学现场 FTIR 详细考察了三碳醇与 Pt 电极表面相互作用中的分子结构效应. Lin 等^[34]成功地关联电化学现场红外光谱和量子化学 Scc-DV-X α 理论分析, 在分子水平和表面电子结构层次研究了 CO 在 Pt 电极以及由各种吸附原子修饰的 Pt 电极表面上的吸附成键机制. 电极表面成键的振动频率往往都处于远红外区域, 由于信号微弱使检测十分困难. 近年来许多工作都借助于 CO 的吸附^[26]或有机小分子的解离吸附和氧化^[35]做为探针反应, 使吸附原子或基团与电极表面的相互作用通过对 CO 或其它吸附物振动频率的改变在中红外区“可见”, 从而拓宽了电化学现场红外光谱研究领域.

3 电化学现场拉曼光谱研究的新进展

3.1 拓宽至过渡金属和单晶电极体系的研究

虽然电化学现场拉曼光谱主要利用表面增强拉曼散射 (SERS) 效应而成为迄今最灵敏的现场检测电化学表面物种的谱学技术之一, 但由于仅可在有一定表面粗糙度的 Ag、Au、Cu 电极上方能观察到具有 10^4 至 10^6 增强因子的 SERS 信号, 限制了 SERS 技术应用于其它重要电极体系^[37]. 为解决此关键问题, 人们在具有高 SERS 活性的 Ag 和 Au 基底上沉积上所感兴趣的过渡金属的极薄层(几至几十原子层), 利用 SERS 效应的长程作用机制获得在过渡金属上吸附物种的 SERS 信号^[38]. 或者在过渡金属表面上沉积一些 Ag 微粒(岛)从而诱导出 SERS 效应, 研究了例如 Fe 电极的钝化膜结构^[39]和不锈钢表面的缓蚀剂作用机理^[40]. 由于上述体系的 SERS 效应可能来自于基体与沉积金属边界的贡献, 较难分析 SERS 谱并确切地解释物种的吸附行为. 近年因采用电荷耦合器件 (CCD) 作为检测器而明显地提高灵敏度, 由此 Bryant 等成功地记录了以单分子层吸附在光滑 Pt 电极表面的噻吩拉曼谱^[41], Furtak 等还通过使用具有 Kretschmann 光学构型的特殊电解池、利用表面等离子体增强效应获得了吸附物种在平滑 Ag(111) 单晶面上的弱 SERS 信号^[42]. 这些突破为拉曼光谱技术广泛应用于各种过渡金属电极和单晶电极体系的研究开创了新局面.

3.2 研究各种复杂的电化学界面

SERS 技术通过获得表面物种的高质量的振动光谱, 可详细地研究不同有机分子之间^[43]、有机分子与无机离子^[44]或无机离子与溶剂分子^[45]等多物种的共吸附行为以及缓蚀剂的作用机理^[46]. 十几年来人们仅可在含特性吸附离子的体系和狭窄的电位区内获得水分子的 SERS 信号, 最近 Tian 等突破该限制从而获得吸附水分子在不同电位区发生取向变化的明显证据^[47]. SERS 同电化学暂态技术结合进行的时间分辨实验可检测鉴别化学反应的产物及中间物^[48], Wu 等观察到吸附质的 SERS 谱峰强度随不同电位阶跃所变化的速率不同^[49], 田中群等还发现同一物种的不同基团的 SERS 谱峰强度随电位阶跃的变化速率明显有异^[50], 表明电化学界面微观动力学研究可深入至表面物种的不同基团. 表面增强共振拉曼散射 (SERRS) 技术在研究导电高聚物的电化学初聚过程是一有力工具^[51]. 常规共振拉曼^[52]或拉曼光谱技术^[6]则主要用于现场研究不同条件(包括高温高压)下各类氧化物或化学修饰膜电极的结构以及液相中的反应产物, 如钟发平等使用微型拉曼电解池现场研究易爆的硫酰氟电池反应过程^[53].

3.3 新实验方法和理论研究

电极表面的 SERS 活性位易随电位而变化甚至离解是 SERS 方法的主要缺点之一, 通过电位平均表面增强拉曼散射 (PASERS) 新方法^[54] 使得在研究电位区的 SERS 活性位不变, 从而可正确地研究 SERS 强度随电位的变化信号与吸附物种覆盖度的关联^[55], 通过改变调制电位的频率还可得到在两个电位下变化的“时间分辨谱”, 利于分析复杂体系的 SERS 谱峰与电位的关系. 近年 Huang 和 Lin 等分别计算和分析了吸附质的 SERS 谱峰强度^[56] 或频率^[57] 与电极电位的关系, 可较好地符合实验事实. 由于 SERS 效应涉及多种机理而至今尚未完全清楚, 与其相关的表面选择定律便无法准确地建立, 因此有关理论方面的进展较慢.

4 电化学现场非线性光学方法的开展

4.1 电化学现场非线性光学的特点

近年来非线性光学方法例如二次谐波法 (Second Harmonic Generation, SHG) 和频率法 (Sum Frequency Generation, SFG) 以及表面增强超拉曼光谱 (Surface Enhanced Hyper-Raman Spectroscopy, SEHRS) 开始应用于电化学研究领域^[6,58-60]. 比较其它光谱技术, 其最明显的特点是特殊的表面选择性, 由于非线性光谱在具有对称中心的介质中是禁阻的, 而在任意两相界面都无法找到一对称中心, 因此非线性光谱在研究电化学界面时可避免溶液物种和电极基底对检测的干扰, 直接获得界面物种的信息. 非线性光学方法在研究电极表面吸附物种及修饰层的结构取向, 单晶电极表面结构的重组以及电极过程的时间分辨光谱方面显示了极大的潜力^[58-60].

4.2 电极表面结构和表面吸附的研究

利用 SHG 的旋转各向异性谱可以很方便地研究表面结构重组及表面修饰物种对其基底电极表面结构的影响. Richmond 等详细研究了单晶电极上欠电位沉积 Tl、Pb 等金属原子和发生卤素离子的特性吸附后, 其表面对称性的变化^[61,62]. 通过这些对称性变化, 不仅可以具体推断吸附物种的吸附位, 而且还可研究欠电位的沉积机理. 另外, 已利用 SHG 方法研究了液-液界面上表面活性剂分子的表面覆盖度随电场的影晌^[63], 电极表面吸附物种的取向^[64] 和光透电极上的 LB 膜内修饰分子的结构取向^[65] 以及缓蚀剂在钢上的吸附及相应的动力学过程^[66]. SFG 方法不但可保留 SHG 的表面选择性优点, 同时又可得到表面物种振动谱, 已被用于研究铂、银电极上阴离子 (如 CN^- , SCN^-) 的吸附行为^[67]. 对于可研究某些非红外、拉曼活性振动模式的 SEHRS 光谱技术也开展了一些有机分子吸附于银电极的探索性工作^[60]. 由于这两种新技术处于起步阶段, 应用于电化学方面的研究报导还很少.

5 光谱电化学研究的主要发展方向

5.1 时间和空间分辨研究的开展

光谱电化学研究的一个主要发展方向是将研究的主要对象从稳态的电化学界面结构和表面吸附扩展深入至表面吸附和反应等动态过程. 既可配合电化学暂态技术 (如电位阶跃或高速循环伏安法) 开展时间分辨为 ms 或 μs 级的研究^[68-70], 以揭示分子水平上的电化学反应 (吸附) 动力学规律, 又可采用超短脉冲激光技术, 研究在固定电位下的界面结构

和表面物种的亚稳态等现象,例如研究具有皮秒时间分辨的表面物种非线性光学参数的弛豫过程等,即从分子(原子)水平上研究电化学界面动力学。开展这方面研究的关键在于提高检测灵敏度以改善信噪比。一些研究可利用 SERS、SEHRS 或 SESHG 等表面增强光学效应,更通用的解决途径将是使用性能日益提高的仪器和光源,例如紫外可见光谱法采用激光源、红外光谱法利用高能同步辐射产生的高强度远红外光源^[71]和步进扫描技术及电脉冲同步、拉曼光谱法使用 FT-Raman 仪等,更有各类新型检测器的问世,都将显著地提高现场检测灵敏度和时间分辨率。为开展受广泛重视的(超)微电极和电极表面微区结构与行为的研究,开展空间分辨研究将成为另一发展方向。采用各类显微系统和微区扫描法将空间分辨率提高至微米数量级^[17,72],并拓宽研究范围至各类(生物)微电极系统,如通过电极表面非线性光学参数分布成像技术将可研究电极表面局部电荷密度和局部电场的变化情况。采用可显示含多种组分(结构)表面分布的拉曼制图(Raman Image)技术^[73]和具有三维分辨能力的共焦显微(Confocal Microscope)方法将在研究各种修饰电极如导电高聚物和自组装单(多)层膜电极的组成与结构以及电极微区腐蚀行为^[72]等方面发挥独特作用。

5.2 各种技术的联用研究

随着各类复杂的新电极材料和体系的大量涌现,开展多种技术的联用研究势在必行,以便从多方位获得详尽的信息。首先是进行各光谱技术的联用,例如红外与拉曼^[74](尤其是 FTIR 与 FT-Raman 实时的联用)、SHG 或 SFG 与拉曼或红外的联用等,从而利用各自所具备的特长尤其是不同的表面选择定律分析解释实验结果。还可与其它谱学或电化学技术进行联用,例如与光电流谱^[75]、石英晶体微重量天平技术^[76]、旋转圆盘电极^[77]以及光声或光热谱等技术的联用。应当指出,光谱电化学研究中利用光导纤维技术将是一重要发展方向^[78],它不但可用于易燃易爆的恶劣条件下和从事生物活体的研究^[79],并且由于它的使用灵活性而将在各种技术的联用耦合方面发挥关键性的作用,例如通过光纤技术可将光谱技术与扫描探针显微技术进行实时联用,有望从分子和原子水平上详尽地表征电化学界面结构尤其是吸附和反应的活性位。针对性的联用技术可望较全面地研究复杂体系和准确地解释疑难的实验现象,为各种理论模型提供可靠的实验数据,促进电化学理论尤其是量子电化学及表面光谱理论的发展。总之,电化学光谱技术将与新近迅速发展的电化学扫描探针显微技术(ECSTM 和 SECM 等)^[80,81]和电化学同步辐射技术^[82]成为非常规电化学研究方法的强有力工具,为推动电化学乃至表面科学的发展作出贡献。

参 考 文 献

- 1 林仲华. 物理化学学报, 1992, 8(5): 712
- 2 Bockris J O' M, Khan K. Surface Electrochemistry, New York: Plenum 1993
- 3 Yeager E, Furtak T E, Klierer K L, Lynch D W. *Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface*, Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1980
- 4 Parsons R, Kolb D M, Lynch D W. *Electronic and Molecular Structures of Electrode-Electrolyte Interfaces*, Amsterdam: Elsevier, 1983
- 5 林仲华, 叶思宇, 黄明东, 沈培康. 电化学中的光学方法, 北京: 科学出版社, 1990
- 6 Gutierrez C, Melendres C. *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990

- 7 Abruna H D. *Electrochemical Interfaces: Modern Technique for In situ Interface Characterization*, New York: VCH. 1991
- 8 林仲华, 罗 瑾, 陈海漪, 田昭武. 高等学校化学学报, 1993, 14:978
- 9 Kolb D M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, 92:1175
- 10 罗 瑾, 林仲华, 田昭武. 高等学校化学学报, 1992, 13:662
- 11 Wang H X, Sagara T, Sato H, Niki K. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 331:925
- 12 Sagara T, Murakami H, Igarashi S, Sato H, Niki K. *Langmuir*, 1991, 7:3190
- 13 林仲华, 罗 瑾, 黄福民, 蔡秀娟, 田昭武. 高等学校化学学报, 1993, 14:841
- 14 李 定, 郭津年, 卢阿平, 曾仁森. 中国腐蚀与防护学报, 1983, 3:183
- 15 Hamnett A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89:1593
- 16 黄宗卿. 科学, 1993(7):27
- 17 Michaelis A, Schultze J W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97:431
- 18 Sun S G, Chen A C. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323:319
- 19 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 化学学报, 1992, 50:533
- 20 Rerez J M, Beden R, Hahn F, Aldaz A, Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 262:251
- 21 Leung L H, Chang S C, Weaver M J. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 266:317
- 22 Sun S G, Lin Y. *J. Electroanal. Chem.*, in press
- 23 Matsuda S, Kitamura F, Takahashi M, Ito M. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 274:305
- 24 Sun S G, Clavilier J, Bewick A. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240:147
- 25 Furuya N, Motoo S, Kunimatsu K. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 239:347
- 26 Kinomoto Y, Watanabe S, Takahashi M, Ito M. *Surf. Sci.*, 1991, 242:538
- 27 Morallon E, Vazquez J L. et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 344:289
- 28 陈爱成, 孙世刚. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 401; 1994, 15(4): 548
- 29 Derdriël C L, Detaccom N R, Lezna R O, Arvia A J. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 301:129
- 30 戴鸿平, 孙世刚, 吴辉煌, 周绍民. 高等学校化学学报, 1991, 12:1635
- 31 Sun S G, Yang D F and Tian Z W. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 289:177
- 32 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 自然科学进展 — 国家重点实验室通讯, 1991, 1:40
- 33 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 物理化学学报, 1992, 8:59
- 34 Lin W F, Sun S G, Tian Z W. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 364:1
- 35 孙世刚, 林 岩. 自然科学进展 — 国家重点实验室通讯, 1992, 3:235
- 36 孙世刚. “固 / 液界面电化学催化中的原位红外光谱研究”, 催化研究中的原位技术, 辛勤主编, 北京: 北京大学出版社, 1993
- 37 田中群, 李五湖. 光散射学报, 1991, 1-2:24
- 38 Zhang Y, Weaver M J. *Langmuir*, 1993, 9:1397
- 39 Gui J, Devine T M. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138:1376
- 40 查英华, 魏宝明, 田中群, 林昌健. 腐蚀学报, 接受待发表
- 41 Bryant M A, Joa S L, Pemberton J E. *Langmuir*, 1992, 8:753
- 42 Byant S P, Furtak T E. *Electrochim. Acta*, 1991, 11/12:1879
- 43 顾仁敖, 宗亚平, 冷永章. 高等学校化学学报, 1990, 8:909
- 44 Tian Z Q, Lian Y Z, Fleischmann M. *Electrochim. Acta*, 1990, 9:1025
- 45 林仲华, 王逢春, 田中群. 物理化学学报, 1992, 8(1):87
- 46 田中群, 林图强, 连渊智. 中国科学 B, 1990, 3:246
- 47 Tian Z Q, Sigalaev S K, Zou S Z, et al, *Electrochim Acta*, in press
- 48 Shi C, et al. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:6275
- 49 Wu G Z, Huang Y. *Chinese J. Chem.*, 1993, 11:395
- 50 田中群, 李五湖, 高劲松, 毛秉伟. 物理化学学报, 1993, 9(6):721
- 51 钟传健, 田中群, 田昭武. 中国科学 B; 1989, 12:1233

- 52 Zhong C J, Tian Z Q, Tian Z W. *J. Phys. Chem.*, 1991, 94: 2171
- 53 钟发平, 杨汉西, 徐知三, 查全性. 物理化学学报, 1992, 8(2):266
- 54 Tian Z Q, Lin W F, Mao B W. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 319:403
- 55 田中群, 李五湖, 毛秉伟, 钟起玲. 科学通报, 1993, 38(15):1439
- 56 Huang Y, Wu G Z. *Spectrochim. Acta* 1990, 464(3):337
- 57 Lin W F, Tian Z Q, Sun S G, Tian Z W. *Electrochim. Acta.*, 1992, 37(2):21
- 58 Richmond G L. in "Adv. Electrochem. Sci. and Engin." Vol. 2, Weinheim: VCH, 1991, 141
- 59 Eisenthal K B. *Annul. Rev. Phys. Chem.*, 1992, 43:627
- 60 Nie S, Lipscomb L A, Yu N T. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1991, 26:203
- 61 Lynch M L, Corn R M. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94:4382
- 62 Pettinger B, Lipkowski J, et al, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 329:289
- 63 Higgins D A, Corn R M. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:489
- 64 Higgins D A, Byerly S K. et al, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:6984
- 65 Sato O, Baba R, et al, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 306:291
- 66 Joseph M, Klenerman D. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 340:301
- 67 Guyot-Sinnest P, Tadjeddine A. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 172:341
- 68 傅志东, 林仲华, 罗瑾, 林祖庚, 田昭武. 物理化学学报, 1992, 8(1):4
- 69 孙世刚, 王津建, 穆纪千. 物理化学学报, 1992, 8(6):732
- 70 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, Xue G. *Chin. Chem. Lett.*, 1993, 4(9):829
- 71 Russell A E, Lin A S, O'Grady W E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89:195
- 72 Boucherit N, Hugot-Le G. *Faraday Discussions*, 1992, 94:137
- 73 Batchelder D N, Cheng C W, Pitt G D. *Adv. Materials*, 1991, 3:566
- 74 Demishima B A L, Ohtsuka T, et al, *Electrochim. Acta*, 1993, 38:341
- 75 Luo J, Lin Z H, Tian Z W. *Chinese Chem. Lett.*, 1991, 2:309
- 76 Shimazu K, Yanagida M, Uosaki K. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 350:321
- 77 Zhao M, Scherson D A. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:729
- 78 李五湖, 田中群. 光散射学报, 1993, 5(1):50
- 79 Zhong F P, Yang H X, et al. *Chinese Chem. Lett.*, 1992
- 80 Gao X P, Chang S C, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1992, 10:2972
- 81 Bard A. Fan F R F. *Faraday Discussions*, 1992, 94:1
- 82 Toney M F, Gordon G J. et al, *Phys. Rev. B.*, 1992, 45:9362